

川中地区含硫气田水闪蒸气脱硫除臭工艺 应用现状与优化建议

林青

(中国石油西南油气田公司川中油气矿)

摘要 含硫天然气田开发中产出的气田水逸散出的闪蒸气含有硫化氢、有机硫等恶臭污染物,影响站场周边环境空气质量,危害现场人员健康。因此,对含硫气田水逸散闪蒸气的有效治理是含硫气田开发安全、清洁生产的要求。文章结合当前国家大气污染防治政策和中国石油温室气体控排要求,对川中含硫气田水闪蒸气采取的脱硫除臭措施的适宜性进行分析,指出不同气田、不同阶段采用的脱硫除臭工艺的局限性。建议针对气田生产特点对含硫气田水闪蒸气治理工艺进行深入研究,在满足安全生产、避免公众环境投诉的条件下,积极落实国家节能提效、低碳排放政策,在新改扩建项目中因地制宜做出调整。

关键词 含硫气田水; 闪蒸气; 除臭; 应用; 建议

DOI:10.3969/j.issn.1005-3158.2023.01.002

文章编号:1005-3158(2023)01-0006-05

Application Status and Optimization Suggestions of Flash Vapor Desulfurization and Deodorization Technology in Sulfur Gas Fields Water in Central Sichuan

Lin Qing

(PetroChina Southwest Oil and Gas Field Company Chuazhong Oil and Gas Mine)

ABSTRACT The flash gas escaping from the gas field water produced in the development of sulfur natural gas fields contain odorous pollutants such as hydrogen sulfide and organic sulfur, which affect the ambient air quality around the station and endanger the health of field personnel. Therefore, the effective control of the flash gas escaping from the sulfur gas field water produced is the requirement for the safe and clean production of the development of the sulfur natural gas field. In combination with the current national air pollution prevention and control policies, and the control requirements of greenhouse gas emission from China National Petroleum Corporation, the paper analyzed the suitability of the desulfurization and deodorization measures taken for the water flash in the sulfur natural gas field in central Sichuan. The limitations of desulfurization and deodorization processes used in different gas fields and different stages were pointed out. It was suggested to conduct in-depth research on the water flash gas treatment process in sulfur gas fields in terms of the production characteristics of gas fields. Under the conditions of satisfying production safety and avoiding public environmental complaints, the national policy of energy conservation and efficiency improvement and low carbon emission should be actively implemented, and some adjustments needed to be made according to local conditions in new reconstruction and expansion projects.

KEYWORDS sulfur gas field water; flash vapor; deodorization; application; suggestions

0 引言

川渝地区天然气资源丰富^[1],2021年西南油气田累计生产天然气 $354.2 \times 10^8 \text{ m}^3$,约占全国天然气

年产量的17.2%^[2],其中含硫天然气占62%以上。天然气开采过程中伴随大量气田水产出,西南油气田年产出量约 $300 \times 10^4 \text{ m}^3$,含硫气田产出水超过

60%。含硫气田水中的 H_2S 是一种剧毒气体,当空气中 H_2S 浓度达到 150 mg/m^3 时,即对生命和健康产生不可逆转或延迟性的影响,生产安全管理上对 H_2S 的风险管控极为重视。 H_2S 有极其难闻的臭鸡蛋味,通常在大气中 H_2S 含量为 0.195 mg/m^3 时,有明显和令人讨厌的气味^[3],让人产生不适,恶臭污染投诉在含硫气田开发中仅次于噪声。早期含硫天然气开发因产水量少等因素,对含硫气田水的安全环境问题认识不够,气田水中 H_2S 自然逸散或通过储罐顶部呼吸管引至放空火炬高空排放。公众环境维权和企业安全风险意识的提升,促进天然气开采污染防治措施的落实。目前含硫气田水储存、转移、回注系统基本实现密闭,采用焚烧、物理吸附或化学吸收等方法处理从气田水中逸散出的 H_2S ^[4]。在生产现场,选择经济有效的工艺控制 H_2S 和有机硫等恶臭污染物的排放,保证环境空气质量,是国家大气污染防治的要求,也是顺应公众对美好生活的期望,实现气田和谐开发的需要。因此,气田水逸散 H_2S 的管控,不仅是生产安全问题,也对防治大气环境污染,创建绿色矿山^[5]有着重要意义。

1 含硫气田水闪蒸气产排污分析

含硫气田天然气组分主要为 CH_4 、 CO_2 、 H_2S ,一般不含或含微量重烃,如表1所示。在地层高压环境下一定量的天然气组分溶解于地层水中,溶解度与温度、压力、盐度^[6]等相关。天然气开采过程中地层水随天然气产出,经井筒、井口采气树、加热保温、节流降压、气液分离等工艺过程,从分离器分离出的地层

表1 安岳气田部分井天然气气质 (摩尔百分数,%)

组分	气井各组分含量						
	气样1	气样2	气样3	气样4	气样5	气样6	气样7
CH_4	92.009	91.923	91.982	92.235	95.556	96.998	97.135
C_2H_6	0.031	0.031	0.033	0.045	0.145	0.133	0.142
CO_2	6.386	5.661	5.38	4.263	2.075	1.852	1.615
H_2S	0.934	1.69	1.893	2.04	0.705	0.379	0.411
Ar	0.000	0.000	0.000	0.047	0.051	0.000	0.000
N_2	0.627	0.684	0.696	1.356	1.463	0.626	0.675
He	0.007	0.011	0.010	0.010	0.001	0.007	0.018
H_2	0.006	0.000	0.006	0.004	0.004	0.005	0.004

产出气田水进入储罐,再通过管道或罐车密闭输运至回注站加压回注地层。气田水流动过程中,随压力不断降低和外界环境温度影响,水中饱和气体会迅速释放形成闪蒸气。

天然气开采是一个密闭系统,除净化、集输管道清管或设备设施检修,一般无大气污染物排放。气田水系统储罐、储存池、罐车装卸是气田水逸散闪蒸气的主要环节,主要组分为 CH_4 、 CO_2 、 H_2S ,如表2所示。 H_2S 逸散到大气中因其特殊臭味而易受居民关注,集气站和气田水回注站投诉尤其突出。早期气田水储罐采用常压罐,罐内含硫闪蒸气通过呼吸管引至放空火炬直接排放。转水站或回注站的气田水贮存池内产生的闪蒸气逸散到大气环境,现场 H_2S 浓度常超过 GBZ 2.1—2019《工作场所有害因素职业接触限值 第1部分:化学有害因素》规定的职业接触限值 10 mg/m^3 ,厂界超过 GB 14554—1993《恶臭污染物排放标准》规定限值 0.06 mg/m^3 。罐车卸水时逸散出 H_2S 的浓度更高,接近 H_2S 的安全临界浓度,存在安全风险。随着《中华人民共和国土壤污染防治法》的实施及《大气污染防治行动计划》的深入推进,新改扩建项目采用压力罐替代地下贮存水池,建设气田水输送管道减少罐车转运量等措施降低逸散闪蒸气中 H_2S 的安全风险。

表2 部分含硫井气田水闪蒸气组分 (摩尔百分数,%)

序号	组分	B6井	DQ集气站	M147转水站	LG001-2
1	CH_4	35.576	68.709	68.573	56.091
2	CO_2	38.295	15.920	15.926	13.615
3	H_2S	18.895	12.409	7.387	28.918
4	C_2H_6	0.763	0.126	1.733	0.039
5	N_2	2.637	2.424	0.000	1.152
6	He	0.008	0.079	0.247	0.010
7	H_2	3.635	0.198	0.022	0.003

气田水从气液分离器排入储罐是一个非连续动态变化过程,受压力、温度、盐度、产水量、气质、转水等因素影响,气田水罐在不同存水量下闪蒸气组分有差异,如表3所示。现场要准确测量单位气田水逸散的闪蒸气量较为困难,也是项目设计确定除臭装置处理规模的难点。

表 3 安岳气田 XQ 集气站气田水罐不同存水量
下罐顶部闪蒸气组分 (摩尔百分数, %)

组分	满罐气田水	半罐气田水	空罐
CH ₄	69.34	62.55	67.84
C ₂ H ₆	0.07	0.07	0.07
H ₂ S	9.97	7.32	11.22
CO ₂	20.26	18.42	20.57
He	0.01	0.01	0.01
H ₂	0.30	0.26	0.22
N ₂	0.05	9.40	0.07

2 含硫气田水闪蒸气脱硫除臭工艺及现状分析

去除气田水逸散闪蒸气中 H₂S 的方法分为物理法、化学法两类,主要有焚烧、碱液吸收、胺液吸收、干法脱硫和液相氧化还原法五种^[7]。龙岗气田和安岳气田因建设时间、气田特点的差异,采取的脱硫除臭方法也不一样,受气田建设时的技术条件限制,也与国家环境保护法律法规和政策规定相关。

2.1 龙岗气田气田水脱硫除臭工艺分析

龙岗气田天然气中 H₂S 含量超过 30 mg/m³,龙岗 1 井飞仙关组天然气中 H₂S 含量 30.9 mg/m³,有机硫化合物含量 36.43 mg/m³;长兴组天然气中 H₂S 含量 38.0 mg/m³,有机硫化合物含量 172.5 mg/m³。气田于 2007 年建设,根据气田井位布置和净化厂位置关系,结合气田地形地貌特点,采用多井集气气液混输工艺方案,单井原料气经加热、节流降压后,气液混输至集气站集中气液分离,气田水进入储罐,天然气计量后输往集气总站。气田水采用“低压闪蒸加气提”方案去除水中溶解的 H₂S、有机硫,以净化天然气为气提气,闪蒸和气提产生的尾气引至火炬焚烧排放,工艺流程如图 1 所示。集气总站气田水闪蒸和气提产生的尾气送至净化厂尾气处理装置作为灼烧炉燃料气。气田水除臭工艺流程简单可靠,有效解决了气田水逸散 H₂S、有机硫恶臭污染,保证了安全生产。

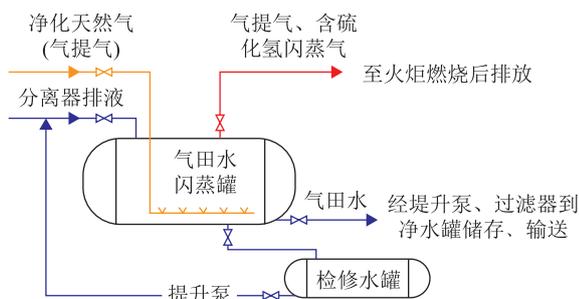


图 1 龙岗气田含硫气田水闪蒸气除臭工艺流程

2.2 安岳气田气田水脱硫除臭工艺分析

安岳气田单井井口压力高,产气量大,井站集输压力 7~9 MPa,气田水闪蒸气中 H₂S 含量高。由于设计上对气田水中 H₂S 的产生量和环境影响认识不足,先后采用了三种气田水除臭方法:碱液吸收、胺液吸收、液相氧化还原法。现场应用中碱液和胺液法因不能满足安全生产需要被液相氧化还原法取代。

2.2.1 碱液吸收

安岳气田于 2013 年投入规模开发,地面工程设计采用碱液吸收工艺,以 30% 的 NaOH 溶液作为吸收剂。NaOH 溶液在装置中通过喷淋吸收气田水闪蒸气中的 H₂S,反应速度快,操作简单。由于 NaOH 溶液同时吸收 CO₂,药剂失效快,溶液消耗量大,更换频繁,废液量大,不适用于井站气田水量较大、H₂S 含量较高的井站脱硫除臭。特别在冬季或较低气温条件下 NaOH 易结晶,在管道联接件或弯头处、呼吸管中形成堵塞,致使工艺装置失效、气田水罐超压影响安全生产。个别井产出天然气中含有机硫,NaOH 溶液吸收有机硫效果差,废液中含有硫化钠等不稳定物质,废液处理途径少等因素,需另寻除臭方法。

2.2.2 胺液吸收

以环丁砜为主要成分的胺液脱硫溶液替代 NaOH 作为 H₂S、有机硫的吸收剂。现场应用中对去除气田水中恶臭污染物有明显效果,动设备少。利用原碱液吸收装置,一次加注脱硫溶液约 1.5 m³,单井使用 30~70 d,处理约 250 m³ 气田水产生的闪蒸气。

胺液吸收饱和后,需更换新溶液,原 NaOH 溶液吸收装置容量小,在产水量较大的站场或产水量不断增大的井站应用有局限。溶液更换时间难掌握,站场不能完全做到无臭味,更换溶液时更明显。硫容低,且吸收 CO₂,胺液成本高。产生的废液中含有单乙醇胺、2-甲基-1,3-二噻烷、异丙醇胺、1,2,4-三硫环戊烷等大量有机物。

2.2.3 液相氧化还原法

碱液和胺液吸收法不能满足气田水脱硫除臭要求,但两种脱硫除臭方法的使用加深了对气田水闪蒸气的认识。检测表明安岳气田井站气田水罐内闪蒸气中 H₂S 含量 90~150 g/m³,个别井站达到 210~300 g/m³,在气液分离器排液时气田水罐中的 H₂S 浓度最高,根据现场压力和气田水量等因素估算出 1 m³ 气田水产生 5 m³ 闪蒸气。2016 年开始多方调研寻求新的除臭工艺,确定采用液相氧化还原法。新的脱硫除臭撬装集成了“铁法液相氧化还原脱硫+空气常温常压再生”工艺流程,现场试用中不断优化、调整,逐步形成可行、可靠的脱硫除臭装置,工艺流程如图 2 所示。

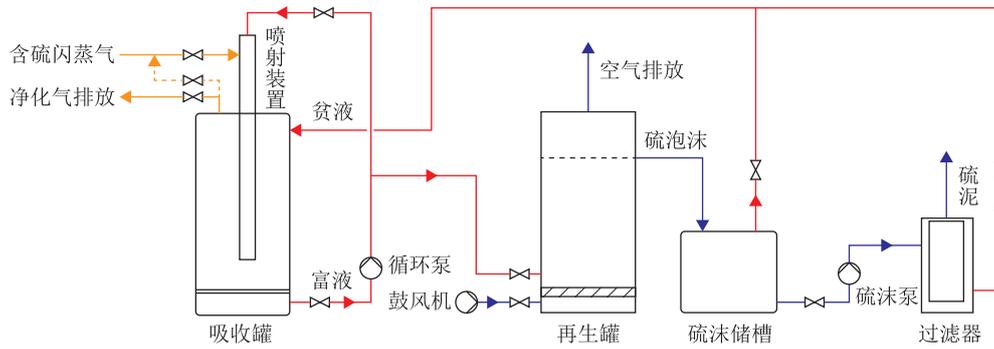
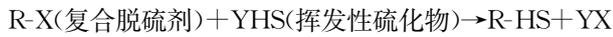
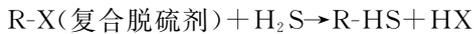


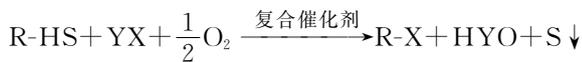
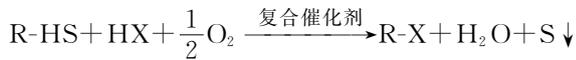
图2 安岳气田气田水闪蒸气脱硫除臭工艺流程

脱硫除臭撬装由脱硫剂再生和硫泥分离两部分组成。气田水罐的闪蒸气进入吸收罐与脱硫液接触发生反应,净化尾气通过15 m高放散管排放;反应后的富液泵入再生罐与空气进行再生反应生成单质硫,反应后的脱硫液在硫泡沫槽分离出硫泥后通过重力自平衡重新进入吸收罐循环使用。其反应原理^[8]如下:

吸收反应:



再生反应:



硫泥主要成分为单质硫,少量硫酸铁铵水合物、硫酸钾、钠水合物,微量有机酰胺化合物。样品检测结果表明:水含量50.0%,元素占比硫46.5%、N 0.14%、C 0.82%、Fe 1.02%、K 1.02%、Na 0.46%。

装置使用现场效果评价表明,闪蒸气中 H_2S 浓度 104 g/m^3 ,处理后尾气中 H_2S 浓度 0.14 mg/m^3 ,站场 H_2S 无组织排放不超过 0.04 mg/m^3 ,低于 GB 14554—1993《恶臭污染物排放标准》规定限值, H_2S 去除率大于 99%。目前装置已标准化,按闪蒸气处理规模固化为 500, 1 000, 2 000, 3 000 m^3/d 四种规格。装置处理规模选择上,单井或集气站闪蒸气量按气田水量的 5 倍考虑;转水站根据单井站水气比、实际转水量和闪蒸气中 H_2S 含量等因素估算,闪蒸气处

理量按 2 倍气田水量选择;回注站闪蒸气量按 1.2 倍气田水量估算。2017 年以来气藏逐步对原除臭工艺流程实施改造,先后投用液相氧化还原除臭装置 30 余套,2021 年处理近 $60 \times 10^4 \text{ m}^3$ 气田水产生的闪蒸气,生成硫泥超 500 t。装置特点如下:

1) 复合脱硫剂硫容高,吸收 H_2S 和有机硫效果较好,反应与再生速度快,如表 4 所示;

表4 液相氧化还原法采用的复合脱硫剂性能

指标	检测结果
水溶性	与水任意比例互溶
密度/ $(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})(20^\circ\text{C})$	1 042
静态击穿硫容/%(质量比)	3.89
动态击穿硫容/%(质量比)	0.85
再生过程产硫速率/ $(\text{g}_{\text{硫}} \cdot \text{h}^{-1})$	119.78(空气量 $1 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)
饱和硫容/%(质量比)	27.95
选择吸收性	不吸收 CO_2
与 H_2S 的反应速率/ $(\text{g}_{\text{硫化氢}} \cdot \text{s}^{-1})$	8.92(1 kg 脱硫剂)
温度适应性/ $^\circ\text{C}$	0~80

2) 装置撬装化,安装方便;

3) 操作简单,运行过程中不需要频繁更换溶液,只需定期补充少量新鲜水和溶液;

4) 生产现场满足 GB 16297—1996《大气污染物综合排放标准》、GB 14554—1993《恶臭污染物排放标准》的要求,如表 5 所示。

表5 安岳气田部分站场无组织排放监测数据

mg/m³

组分	SM 清管站	XBQ 集气站	DQ 集气站	XQ 复线末站	M005-U5 回注站
H_2S	0.002~0.030	0.004~0.005	0.002~0.004	0.003~0.004	0.003~0.004
NMHC	0.35~1.26	0.45~0.48	0.15~0.17	0.23~0.27	—
C_2H_6S	—	—	—	—	$5.5 \times 10^{-5} \sim 1.38 \times 10^{-4}$
$C_2H_6S_2$	—	—	—	—	$1.10 \times 10^{-4} \sim 2.23 \times 10^{-4}$
CH_4S	—	—	—	—	2.18×10^{-4}

3 工艺优化和应用建议

3.1 在用脱硫除臭工艺的不足

龙岗气田 2009 年 7 月投入生产,共投入生产井 20 口,年最高产气量 $15 \times 10^8 \text{ m}^3$,年最大产水量 $16 \times 10^4 \text{ m}^3$ 。2021 年产天然气 $3.39 \times 10^8 \text{ m}^3$ 、产气田水 $9 \times 10^4 \text{ m}^3$,处于低效开发期。焚烧法处理气田水闪蒸气需消耗大量净化天然气,气田 12 套长明火炬,年燃烧净化天然气 $600 \times 10^4 \text{ m}^3$,折标准煤 7 980 t,排放 CO_2 近 $1.3 \times 10^4 \text{ t}$,温室气体排放量大^[9]。

安岳气田液相氧化还原法除臭装置使用中表现出以下缺点:

1)有效去除了气田水闪蒸气中 H_2S 、有机硫,但主要成分 CH_4 冷排放,并不符合 GB 39728—2020《陆上石油天然气开采工业大气污染物排放标准》提出对温室气体 CH_4 排放协同控制的要求。

2)除臭装置有循环泵、风机、空压机等用能设备连续运行,500,1 000,2 000,3 000 m^3/d 四种规格装置机泵功率分别为 33.7,36.2,37.7,59 kW,有电能消耗,复合脱硫剂单价高。产生的硫泥含水率高,量小,资源化利用途径受限,按固废处置成本较高。同时装置有噪声排放,以 XBQ 集气站 3 000 m^3/d 脱硫除臭装置为例,装置最大噪声 86 dB(A)。

3)生产过程中气田水量波动较大,不同时段气井产水量不同。装置最大处理能力应按某一时段最大瞬时闪蒸气量考虑,但缺少现场研究数据,通过估算选择除臭装置的处理规模,缺乏科学性。因生产制度调整产水量增加超出装置处理能力,改为火炬焚烧处理闪蒸气的情况也实际存在。如选用除臭装置处理规模过大,会增加投资和运行成本。

3.2 工艺优化建议

龙岗气田采用焚烧方式处理气田水闪蒸气成本高,不符合当前节能和温室气体减排政策。为落实集团公司 CH_4 管控方案提出的严格控制火炬排放,至 2025 年已有常规火炬减少一半的目标^[10],有必要对气田地面集输系统进行适应性调整,优化气田水闪蒸气处理工艺流程。在满足安全、环保生产的条件下,根据现场工况选择适宜的气田水除臭方法,熄灭长明火炬,节能提效,减少 CO_2 排放。

持续开展适宜安岳气田气田水闪蒸气除臭工艺研究,为新建项目提出措施建议。

1)安岳气田是西南油气田主力气田,也是首次规模化采用液相氧化还原法处理含硫气田水闪蒸气的

气田,此种除臭方法对气田 CH_4 排放水平的影响宜

进行深入分析。
2)气田水闪蒸气采用集气站一级、转水站二级、回注站三级脱硫除臭。闪蒸气量随气田水流向压力降低而减少,末端回注站气田水中 H_2S 已很少,对目前工艺流程进行优化,提高一、二级 H_2S 去除率,简化回注站工艺流程,可降低地面建设投资和运行成本。

3)开展气田水闪蒸气增压回收^[11]工艺的适用性研究。气田采用多井集输工艺,集气站集中气液分离,有利于气田水闪蒸气的规模处理。产水量较大、闪蒸气量大的站场采用增压回收工艺,通过压缩机将闪蒸气压入原料气管道,输净化厂脱硫处理更为高效环保。气田水系统实现全密闭管理,甲烷近零排放,电驱压缩机也更易适应不稳定工况的负荷调节和生产制度调整。

4)开展液相氧化还原法除臭装置产生硫泥深度脱水制硫磺产品的研究,解决硫泥处置难问题,同时提高经济效益。

5)随着安岳气田龙王庙组气藏以管控水侵风险为目的的整体治水方案有序推进,气田水产出量逐年增加,特别是排水采气井的排水强度提高,集气站或排水采气井站采用液相氧化还原法除臭工艺不是最好选择,有必要开展闪蒸气集中增压回收,气田水回注站采用静态吸收除臭方法的适宜性分析,新改扩建项目的除臭方法根据生产特点因地制宜做出调整。

4 结 论

1)新建项目设计应对项目的产污环节进行全面分析,采取的污染防治措施充分论证,在保证安全生产的前提下,采用有效解决环境污染且清洁、高效、经济的工艺技术,避免项目投产后污染治理设施措施不适应实际情况,影响正常生产。

2)新建项目应采用环境友好型化学剂,避免生产过程产生的废物处理难、处置费用高等问题。

3)建设项目选择的污染治理工艺技术在满足 GB 16297—1996《大气污染物综合排放标准》、GB 14554—1993《恶臭污染物排放标准》等标准和公众对美好生活环境期望的前提下,还应积极响应国家节能和 VOCs 、 CH_4 等温室气体控排政策、标准,提高项目低碳水平。

参 考 文 献

[1] 马新华.天然气与能源革命——以川渝地区为例[J].天然气工业,2017,37(1):1-8.